

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВА ОЛОВА И СВИНЦА В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

А. А. КАПЛИН, И. П. МАМОНТОВА

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

В последнее время в промышленности полупроводниковых приборов все шире применяются сплавы элементов 3-й и 5-й групп периодической системы Менделеева, которые по некоторым свойствам превосходят полупроводники германий и кремний. Известно также, какие большие изменения, например, в свойствах полупроводников, вызывают микроколичества примесей доноров или акцепторов электронов. Поэтому важной проблемой, возникающей одновременно с интенсивным применением полупроводниковых материалов, является анализ этих материалов на присутствие следов примесей. В литературе опубликовано [1—3] сравнительно большое число работ по анализу различными методами мышьяка, галлия, арсенида галлия; метод амальгамной полярографии с накоплением к анализу полупроводниковых соединений применяется сравнительно недавно.

Целью данной работы явилась разработка амальгамно-полярографической методики определения олова и свинца в кристаллах арсенида галлия.

### Выбор фонового электролита

Очень заманчивым при разработке методики является подбор фона для определения олова и свинца, на котором возможно получение анодных пиков этих элементов без отделения основы. В качестве такого фона исследован раствор 0,1 N азотной кислоты. Предполагалось, что мышьяк в растворе азотной кислоты находится в полярографически неактивном пятивалентном состоянии. Получены анодные пики олова и свинца на данном фоне ( $\varphi_{\text{Sn+Pb}} = -0,5$  в), высота которых линейно зависит от концентрации. В результате изучения зависимости анодного тока олова и свинца от времени и потенциала электролиза выбраны условия полярографического определения олова и свинца:  $\varphi_{\text{а}} = -1,0$  в,  $\tau_{\text{а}} = 10$  мин. Изучено мешающее влияние мышьяка на анодные пики олова и свинца в растворе 0,1 N азотной кислоты. Пик олова уменьшается наполовину, если в растворе присутствует  $9 \cdot 10^{-6}$  г/мл мышьяка, а высота анодного пика свинца начинает незначительно уменьшаться, если концентрация мышьяка в растворе составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  г/мл. В пробе арсенида галлия анодные пики Sn и Pb получить не удалось, из-за покрытия поверхности электрода бурой пленкой элементарного мышьяка; следовательно, 0,1 N азотную кислоту нельзя использовать как фон для прямого определения Sn и Pb.



Чаще всего олово полярографически определяют на фонах, содержащих достаточно высокую концентрацию хлор-иона; при этом получается хорошо выраженный пик олова. На хлоридном фоне на пик олова накладывается анодный пик свинца. Для получения отдельных пиков олова и свинца нами использован метод, основанный на предварительной регистрации суммарного пика Sn и Pb на фоне 3N HCl и последующем удалении олова в виде его легколетучих бромидов или хлоридов<sup>1</sup>. Зависимость анодных пиков Sn и Pb от концентрации в растворе на фоне 3N HCl носит линейный характер, что позволяет применять метод добавок стандартного раствора. Изучены зависимости анодных пиков Sn и Pb от потенциала и времени электролиза в растворе 3N HCl. Условия электролиза:  $\varphi_0 = -1,0$  в,  $\tau_0 = 5$  мин.

### Влияние основы на анодные пики олова и свинца

#### Влияние галлия

Согласно литературным данным, в среде HCl галлий образует соединение  $\text{GaCl}_3$ , растворимое в HCl. В работе [4] отмечается, что галлий, хотя и не мешает существенно определению Sn и Pb, несколько снижает чувствительность их определения.

Потенциал полуволны галлия на фоне HCl лежит около  $-1,4$  в. По-видимому, в наших условиях ( $\varphi_0 = -1,0$  в) галлий практически не восстанавливается на электроде. Таким образом, в хлоридных фонах возможно амальгамно-полярографическое определение примесей в присутствии избытка галлия.

#### Влияние мышьяка и возможность его удаления

При изучении влияния мышьяка ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) на анодный пик олова в растворе 3N HCl нами обнаружено, что с добавлением  $2 \cdot 10^{-6}$  г/мл As анодный пик олова уменьшается уже на 73% от первоначального. На анодные пики свинца мышьяк тоже заметно влияет. Подавление анодных пиков связано с восстановлением мышьяка на ртутном электроде в изучаемой области потенциалов.

На ртутном электроде образуется пленка элементарного мышьяка; при этом уменьшается перенапряжение выделения водорода, затрудняется диффузия атомов металла в объеме электрода и уменьшается выход металла по току.

Большинство авторов для удаления мышьяка используют его отгонку в виде легколетучих хлоридов или бромидов [3]. В нашем случае отгонку мышьяка применять нельзя, так как хлорид олова легколетуч ( $t^\circ = 114^\circ\text{C}$ ). Поэтому для отделения мышьяка применена экстракция. В качестве экстрагента для отделения As и Ga опробован трибутилфосфат с последующим определением примесей на фоне 3N HCl. Проведен ряд анализов пробы GaAs после ее разложения в смеси соляной и азотной кислот (3:1), воспроизводимых результатов получить не удалось, так как мышьяк полностью не экстрагируется, восстанавливается на электроде и мешает полярографическому определению Sn и Pb. Приведенными выше исследованиями показано, что мышьяк должен присутствовать в растворе в количестве, меньшем чем  $2 \cdot 10^{-6}$  г/мл. При использовании трибутилфосфата в качестве экстрагента для мышьяка возникает ряд осложняющих обстоятельств, которые увеличивают ошибку определения.

<sup>1</sup> Позднее нами показана возможность разделения Sn и Pb введением в анализируемый раствор добавки NaF.



1. Остатки органической фазы несколько раз сжигаются с  $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$  при  $t=80^\circ\text{C}$ , что влечет за собой потери олова и увеличивает длительность анализа.

2. Если органическая фаза не полностью обуглена, то адсорбированные на электроде трибутилфосфат и продукты его неполного сгорания снижают чувствительность и точность определения<sup>2</sup>.

3. Остаточные количества  $\text{HClO}_4$  восстанавливаются на электроде и увеличивают остаточный ток. Вышеперечисленные факторы уменьшают воспроизводимость результатов, чувствительность анализа и увеличивают его длительность.

Было решено подобрать другой экстрагент для отделения мышьяка от исследуемых элементов. Наиболее подходящим экстрагентом для нашего случая оказался бензол [5]. Мышьяк экстрагируется почти на 100%, а элементы-примеси остаются в водной фазе (табл. 1).

На основании проведенных исследований разработана методика определения Sn и Pb в GaAs (табл. 2).

Таблица 1

Результаты по экстракции  
олова и свинца  
бензолом из солянокислой среды

Элемент	Введено в $2 \cdot 10^{-4}$	Найдено в $2 \cdot 10^{-4}$
1	1,8	1,35
Sn 2	3,6	4,24
3	0,9	0,94
Pb	0,6	0,58

Таблица 2

Содержание олова и свинца в арсениде галлия

Условия:  $\varphi_3 = -1,0$  в (отн. нас. к. э.);  $\tau_3 = 5$  мин.;  $S = 2 \cdot 10^{-8}$  а/мм;  
 $V = 4$  мл;  $\varphi_{\text{Sn+Pb}} = -0,48$  в (отн. нас. к. э.);  $n = 6$ ,  $\alpha = 0,95$

Элемент	Результаты анализа	$\Sigma(x-\bar{x})^2$	$S\bar{x}$	$t_\alpha$	$\varepsilon = S\bar{x} t_\alpha$	$\pm \varepsilon$ %
Pb	$2,0 \cdot 10^{-4}$ %	1,65	0,235	2,6	0,6110	30,5
Sn	$1,14 \cdot 10^{-4}$ %	0,236	0,088	2,6	0,231	21,5

#### Ход анализа

Навеска 0,1 г арсенида галлия растворяется в двух мл смеси соляной и азотной кислот (3:1) при  $t^\circ = 70^\circ\text{C}$ . Раствор упаривается до сухих солей в кварцевом стакане при этой же температуре. Затем сухой остаток растворяется в 10 мл 12 N HCl и проводится экстракция мышьяка бензолом (10 мл) три раза по 5 мин. После отстаивания водную фазу переносят в кварцевый стаканчик и упаривают при  $70^\circ\text{C}$  до объема одного миллилитра. Затем в тот же стаканчик приливается 3 мл  $\text{H}_2\text{O}$  бидистиллированной; на полученном фоновом растворе (3 N HCl) производится амальгамно-полярографическое определение олова и свинца. На полярограмме регистрируется совместный пик этих элементов. Олово удаляется в виде легколетучего хлорида ( $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Высота анодного пика олова рассчитывается по разности анодных пиков, а содержание Sn и Pb рассчитывается по методу добавок. В раствор для полярографирования добавляется несколько капель 0,05%-ного раствора бромноватистокислого калия, чтобы перевести  $\text{As}^{\text{III}}$ , если он остался после экстракции, в форму

<sup>2</sup> Установленное в работе влияние микроколичеств ПАВ на анодные пики Sn требует дополнительных исследований.



AsV, который полярографически неактивен. На основе разработанной методики проведен анализ образцов арсенида галлия.

### Выводы

1. Разработана амальгамно-полярографическая методика определения олова и свинца в образцах арсенида галлия.
2. Изучено влияние мышьяка на анодные пики олова и свинца на фоне 0,1N HNO<sub>3</sub> и 3N HCl.
3. Подобран экстрагент для полного отделения мышьяка от анализируемых примесей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Артюхин. «Завод. лабор.», 33, 677, 1967.
  2. «Методы анализа арсенида галлия». М., 1970.
  3. Аналитическая химия редких металлов и полупроводниковых материалов. Материалы семинара. М., 1970.
  4. Н. Ф. Захарчук, В. А. Трухачева, И. Г. Юделевич. Изв. СО АН СССР, № 2, 1970, 1, 73.
  5. Н. М. Кузьмин, Г. Д. Попова, И. А. Кузовлев, В. С. Соломатин. ЖАХ, т. 24, вып. 6, 1969, 899.
-